

1/19/1

010451870 **Image available**

WPI Acc No: 1995-353188/199546

XRAM Acc No: C95-154620

XREP Acc No: N95-263365

New 2,2-di-phenyl-6,7- heterofused chromene derivs. - used
as photochromic agents with high colouration in the red region, e.g. in
sunglasses or contact lenses

Patent Assignee: ESSILOR INT CIE GEN OPTIQUE (ESSI)

Inventor: GUGLIELMETTI R; POZZO J; SAMAT A; POZZO J L

Number of Countries: 019 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2718447	A1	19951013	FR 944029	A	19940406	199546 B
WO 9527716	A1	19951019	WO 95FR429	A	19950405	199547
AU 9523102	A	19951030	AU 9523102	A	19950405	199606

Priority Applications (No Type Date): FR 944029 A 19940406

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 401958; EP 562915; US 3567605

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2718447 A1 25 C07D-498/06

WO 9527716 A1 F 34 C07D-498/04

Designated States (National): AU JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL
PT SE

AU 9523102 A C07D-498/04 Based on patent WO 9527716

Abstract (Basic): FR 2718447 A

2,2-Diphenyl-6,7-hetero-fused chromene derivs. of formula (I) are new photochromic cpds. Ra, Rb, Rc=H, alkyl, aryl, OR, SR, COR, NR1R2, halogen, mono- or polyhaloalkyl, NO2, CN or SCN; R=H, alkyl or aryl; R1,R2=H, alkyl, cycloalkyl or aryl; or NR1R2=4-7 membered heterocycle opt. contg. one or more further heteroatoms selected from N, O and S; m,n=1-5; p=1 or 2; Het=5-membered aromatic heterocycle contg. one or more heteroatoms selected from O, S, Se and N, opt. substd. by one or more of alkyl, alkoxy, amino, aryl, and aralkyl or fused with another 5-10 membered ring. Also claimed are: (a) a compsn. to be applied to or included in a transparent organic polymeric material (II), contg. (I) in an amt. sufficient to make (II) change colour on exposure to UV radiation; (b) a solid, transparent material for forming ophthalmic lenses, contg. (I) on the surface or in the interior in an amt. sufficient to make the material change colour on exposure to UV radiation; (c) a transfer lacquer contg. (I); and (d) an ophthalmic lens formed from a material as in (b).

USE - (I) are used as photochromic agents in ophthalmic optics (claimed). They are useful in plastic spectacle lens (esp. for sunglasses), contact lenses, visors, camera optical components and filters. They may also be used in transfer lacquers for thermal transfer processes, e.g. as in US4286957 or US4880667.

ADVANTAGE - (I) have higher colourability in the red region than known 2,2-diphenylchromenes (which have an absorption peak λ_{max} -1 at ca. 400 nm). Inclusion of Het provides a new band having an absorption peak λ_{max} -2 at ca. 430 nm and produces an absorption peak λ_{max} -3 at ca. 540 nm. Use of (I) with a photochromic cpd. giving a blue colour, in small amts., provides a natural final colour on exposure to light. (I) have little or no colouration in the initial state, have rapid (de)colouration over a wide temp. range (e.g. 0-40deg.C) and have a

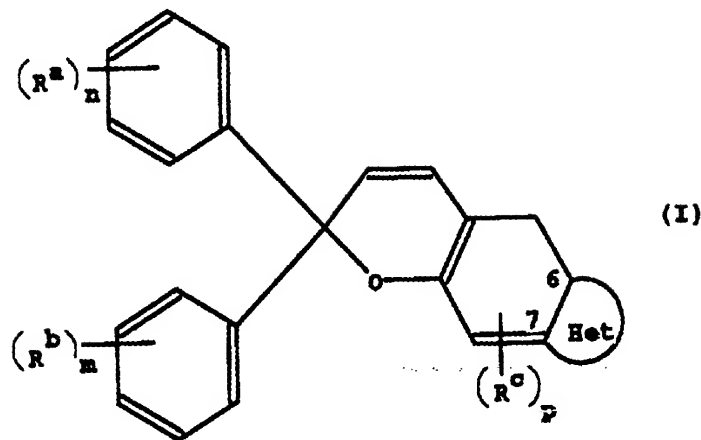
1

2

3

4

long working life.
Dwg.0/0



Title Terms: NEW; DI; PHENYL; HETERO; FUSE; CHROMENE; DERIVATIVE;
PHOTOCHROMIC; AGENT; HIGH; COLOUR; RED; REGION; SUNGLASSES; CONTACT; LENS
Derwent Class: A60; D22; E23; G02; P81
International Patent Class (Main): C07D-498/04; C07D-498/06
International Patent Class (Additional): C07D-493/04; C07D-493/06;
G02B-001/00; G03C-001/685; C07D-263-00; C07D-311-00; C07D-498/06;
C07D-307-00; C07D-498/04
File Segment: CPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-L02A; A12-V02A; D09-C01A; E05-K; E06-H; E26-B;
G04-A01

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B634 D011 D012 D013 D014 D016 D019 D021 D023 D040 D240 D510 E530
E910 F021 F029 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019
G020 G021 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G112 G113 G221 G299 G553
G563 G599 H100 H102 H103 H141 H142 H143 H181 H182 H201 H202 H203
H341 H342 H343 H401 H441 H494 H541 H594 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014 J131
J231 J431 J581 J582 J583 L120 L143 L199 M1 M111 M112 M113 M114 M119
M121 M122 M123 M124 M125 M129 M141 M143 M149 M150 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342
M343 M344 M353 M391 M392 M393 M411 M412 M511 M520 M521 M522 M523
M532 M533 M540 M541 M542 M710 M903 M904 Q140 Q318 Q337 Q339 Q344
9546-A7301-N 12431 74520 75562

Chemical Fragment Codes (M4):

02 B634 D011 D012 D013 D014 D016 D019 D021 D023 D040 D240 D510 E530
E910 F021 F029 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019
G020 G021 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G112 G113 G221 G299 G553
G563 G599 H100 H102 H103 H141 H142 H143 H181 H182 H201 H202 H203
H341 H342 H343 H401 H441 H494 H541 H594 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014 J131
J231 J431 J581 J582 J583 L120 L143 L199 M1 M111 M112 M113 M114 M119
M121 M122 M123 M124 M125 M129 M141 M143 M149 M150 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342
M343 M344 M353 M391 M392 M393 M411 M412 M511 M520 M521 M522 M523

1

2

M532 M533 M540 M541 M542 M710 M903 M904 Q140 Q318 Q337 Q339 Q344
W003 W030 9546-A7301-N 12431 74520 75562

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; D01; P0000; H0000; H0011-R; S9999 S1627 S1605

002 017; ND01; B9999 B4397 B4240; K9870 K9847 K9790; K9905; Q9999
Q8286-R Q8264; Q9999 Q8297 Q8286 Q8264; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264;
Q9999 Q7090 Q7056; Q9999 Q8264-R; Q9999 Q8651 Q8606; Q9999 Q8822
Q8775; Q9999 Q7170 Q7158 Q7114; K9745-R; K9483-R; K9676-R

003 017; D01; A999 A475

Ring Index Numbers: 12431; 74520; 75562

Generic Compound Numbers: 9546-A7301-N

Derwent WPI (Dialog® File 351); (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 2001 The Dialog Corporation



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 718 447

(21) N° d'enregistrement national :

94 04029

(51) Int. Cl.⁶ : C 07 D 498/06, 493/06, G 02 B 1/00 (C 07 D 498/06, 311:00, 263:00) (C 07 D 493/06, 311:00, 307:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 06.04.94.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite: ESSILOR
INTERNATIONAL - (Compagnie Générale d'Optique)
— FR.

(72) Inventeur(s) : Pozzo Jean-Luc, Guglielmetti Robert et
Samat André.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 13.10.95 Bulletin 95/41.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(80) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

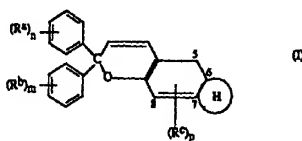
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Bureau D.A. Casalonga Josse.

(54) Chromènes du type 2,2-diphényl hétéroannelés en 6,7 et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique.

(57) L'invention est relative à des composés photochromiques de formule générale:

groupements alkyle, alcoxy, amino, aryle, aralkyle ou condensés avec un noyau aromatique, et à leur utilisation dans l'optique ophtalmique.



dans laquelle R^A, R^B et R^C désignent hydrogène; alkyle; OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne hydrogène, alkyle ou aryle, amin d formule NR₂, dans lequel R₂ et R₃ désignent hydrogène, alkyle, cycloalkyle, aryle, R₁ et R₂ pouvant former avec l'atome d'azote, un hétérocycl comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, l soufre, un atome d'halogène, un groupement mono ou polyhaloalkyle; un groupement NO₂, CN ou SCN; n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le nombre d substitutions sur le noyau; H est un hétérocycle aromatique à 5 chaînons comportant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, le sélénium, l'oxygène, le soufre; cet hétérocycl pouvant être substitué par un ou plusieurs

FR 2 718 447 - A1



Chromènes du type 2,2-diphényl hétéroannelés en 6,7 et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique.

L'invention a pour objet de nouveaux composés photochromiques, plus particulièrement des composés hétérocycliques comportant dans leur formule chimique un noyau de la famille des chromènes substitué par deux groupements phényle en position 2 du cycle pyranique, ainsi que leur utilisation dans le domaine ophtalmique, en particulier dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques.

Le photochromisme est un phénomène connu depuis de nombreuses années. On dit qu'un composé est photochromique lorsque ce composé, irradié par un faisceau lumineux, dont certaines longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet, change de couleur et revient à sa couleur originelle dès que l'irradiation cesse.

Les applications de ce phénomène sont multiples, mais une des applications connues plus particulièrement intéressante concerne le domaine de l'optique ophtalmique.

De tels composés sont utilisables dans la fabrication de lentilles ou verres pour lunettes, en vue de filtrer les radiations lumineuses en fonction de leur intensité.

L'incorporation des composés photochromiques dans un matériau organique constituant une lentille ophtalmique, permet d'obtenir un verre dont le poids est considérablement réduit par rapport aux lentilles classiques en verre minéral qui comportent des halogénures d'argent à titre d'agent photochrome. Leur incorporation dans ces matériaux organiques a toujours posé des difficultés techniques.

Toutefois, tout composé à propriété photochromique n'est pas

forcément utilisable dans le domaine de l'optique ophtalmique. En effet, le composé photochromique doit répondre à un certain nombre de critères, dont entre autres :

- 5 - une forte colorabilité qui est la mesure de la capacité pour un composé photochromique de présenter une couleur intense après isomérisation;
- 10 - une coloration après absorption de la lumière rendant apte le composé photochromique, seul ou en combinaison avec d'autres composés photochromiques à être utilisé dans des verres ou lentilles ophtalmiques;
- 15 - une absence de coloration ou très faible coloration sous la forme initiale;
- une cinétique rapide de coloration ou de décoloration;
- un photochromisme se manifestant dans une plage de température la plus large possible, et en particulier de préférence entre 0 et 40°C.

Les composés photochromiques organiques connus et utilisés actuellement présentent généralement un photochromisme décroissant lorsque la température augmente, de sorte que le photochromisme est 20 particulièrement marqué à des températures proches de 0°C, alors qu'il est beaucoup plus faible, voire inexistant, à des températures de l'ordre de 40°C qui sont des températures que peuvent atteindre les verres lors notamment de l'exposition au soleil.

Un autre problème rencontré pour les composés photochromiques de l'état de la technique est leur durée de vie. On 25 constate en effet pour certains produits de l'état de la technique, une durée de vie relativement réduite. En effet, après un certain nombre de cycles de coloration et de décoloration, le composé photochromique se transforme généralement en produits d'oxydation et ne présente plus 30 les propriétés photochromes réversibles.

De nombreux composés photochromiques de type chroménique ont déjà été synthétisés. Par exemple, la demande de brevet EP 246 114 décrit une série de composés photochromiques dans 35 lesquels un groupe spiroadamantane est introduit en position 2 du noyau benzopyrane ou naphthopyrane. Dans la demande de brevet

WO 90/07507, deux groupes cyclopropyle sont attachés à la position 2 du composé cyclique de benzopyrane ou naphtopyrane. On peut encore citer, la demande de brevet WO 91/00861 où un groupe norcamphor ou un groupe tricyclodécane est introduit en position 2 de composés photochromiques du même type.

On a déjà décrit dans le brevet US-3 567 605 des dérivés photochromiques de type benzopyrane et naphtopyrane substitués en position 2 du cycle pyranique. Ces composés présentent cependant des constantes cinétiques de décoloration relativement faibles.

On connaît par ailleurs dans la demande EP-A-0401958 des dérivés photochromes présentant également des constantes de cinétique de décoloration faibles et moins bien adaptés à l'application envisagée.

La société demanderesse a proposé dans sa demande de brevet FR n° 2 688 782 des composés photochromiques hétérocycliques benzopyranes comprenant un carbone spiro relié à deux groupes phényle en position 2 du cycle pyranique. Ces composés présentent une bonne colorabilité dans le domaine rouge qui leur permet d'être utilisés dans l'optique ophtalmique avec des composés photochromiques donnant une couleur bleue, en vue d'obtenir une coloration finale naturelle lors de l'exposition à la lumière. Ils présentent par ailleurs une absence de coloration ou une très faible coloration à l'état initial et une cinétique rapide de coloration et de décoloration à des températures de l'ordre de 0 à 40°C.

La demanderesse a découvert de manière surprenante une nouvelle famille de chromènes hétérocycliques du type 2,2-diphényl-[2H] chromène comportant un hétérocycle à 5 chaînons condensé en position 6,7 sur le benzopyrane, particulièrement intéressante. Les composés conformes à l'invention présentent, par rapport aux 2,2-diphényl-[2H]-chromènes de l'art antérieur, une colorabilité plus élevée dans le domaine du rouge. Les spectres d'absorption des formes colorées des 2,2-diphényl-[2H] chromènes de l'art antérieur présentent en général une bande qui correspond à un pic d'absorption λ_1 de l'ordre de 400 nm et éventuellement une deuxième bande correspondant à un pic λ_3 d'absorption situé à environ 500 nm.

La demanderesse a découvert que l'annélation en position 6,7 sur le noyau benzopyrane d'un hétérocycle à 5 chaînons, induisait l'apparition d'une nouvelle bande correspondant à un pic d'absorption λ_2 situé aux alentours de 430 nm et produisait un pic d'absorption λ_3 situé aux alentours de 540 nm.

Les composés conformes à l'invention peuvent, par ces propriétés remarquables, être utilisés dans l'optique ophtalmique avec des composés photochromiques, donnant une couleur bleue, dans des quantités sensiblement plus faibles, en vue d'obtenir une coloration finale naturelle lors de l'exposition à la lumière.

Les composés conformes à l'invention présentent par ailleurs une absence de coloration ou une très faible coloration à l'état initial et une cinétique rapide de coloration et de décoloration dans une plage de température très large, comprise en particulier entre 0 et 40°C.

La demanderesse a également constaté que ces composés avait une durée de vie particulièrement longue.

Toutes ces propriétés font que ces nouveaux composés photochromiques sont particulièrement intéressants dans leur utilisation dans l'optique ophtalmique et en particulier pour leur utilisation dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques.

On appelle lentilles ophtalmiques au sens de l'invention, des verres de lunettes, en particulier des verres solaires, des lentilles de contact.

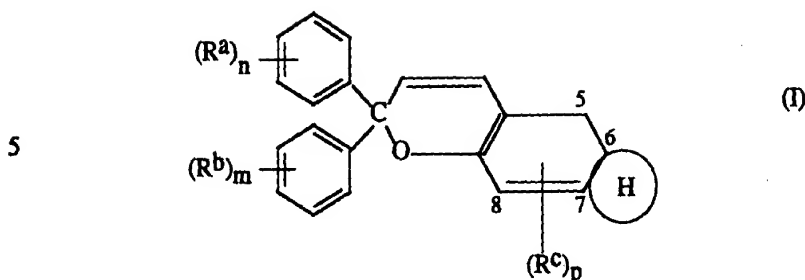
Un objet de l'invention est constitué par les nouveaux composés photochromiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par leur utilisation dans l'optique ophtalmique.

L'invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées par le revêtement de lentilles ophtalmiques ou leur incorporation dans ces lentilles.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les composés photochromiques de l'invention sont essentiellement caractérisés par le fait qu'il répondent à la formule générale :



10

dans laquelle R^a , R^b et R^c désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, un groupement OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle, un groupement amino de formule NR_1R_2 dans lequel R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R_1 et R_2 pouvant former avec l'atome d'azote, un hétérocycle aromatique comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, un atome d'halogène, un groupement mono ou polyhaloalkyle; un groupe NO_2 , CN ou SCN; n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le nombre de substitutions sur le noyau et p peut être égal à 1 ou 2 suivant le nombre de substitutions sur le noyau. Les groupements R^a , R^b R^c peuvent avoir des significations différentes lorsque m, n et p sont supérieurs à 1 et suivant la position sur les noyaux;

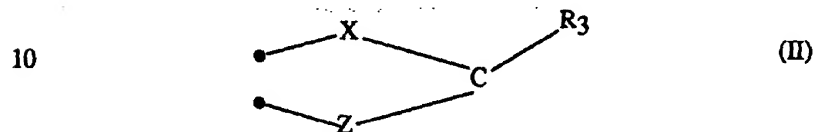
H est un hétérocycle aromatique à 5 chaînons comportant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le sélénium, le soufre ou l'azote pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, alcoxy, amino, aryle, aralkyle ou condensé avec un autre cycle ayant 5 à 10 chaînons.

Dans la formule précitée, un groupement alkyle désigne de préférence un groupement ayant 1 à 6 atomes de carbone; un groupement cycloalkyle désigne de préférence un groupement ayant

35

de 3 à 7 atomes de carbone; le groupe aryle désigne de préférence phényle; halogène désigne de préférence chlore, brome, fluor; le groupement polyhaloalkyle désigne de préférence le groupe CF_3 ; le groupe aralkyle désigne de préférence benzyle.

5 Les noyaux hétérocycliques H sont représentés plus particulièrement par la formule (II) :



15 dans laquelle :

X et Z, indépendamment l'un de l'autre, désignent NR_4 , O, S, Se ou bien un atome d'azote ou un groupe CR_5 qui est relié à l'atome adjacent par une double liaison de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle condensé sur le noyau benzopyrane de la formule (I);

20 R_4 et R_5 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un phényle;

R_3 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un phényle ou forme avec l'un des groupements R_4 et R_5 un cycle C, aromatique ou non, ayant de 5 à 10 chaînons, de préférence de 6 à 7 chaînons pouvant

25 être substitué par un ou plusieurs radicaux R^a tels que définis ci-dessus;

les deux groupes X et Z ne désignant pas simultanément CR_5 et l'atome de carbone de CR_5 étant lié à l'atome adjacent par une double liaison de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle H condensé sur le noyau benzopyrane.

30 Dans la formule précitée (II), les cycles C préférentiels sont choisis parmi benzène, cyclohexane ou cycloheptane; les hétérocycles préférentiels sont ceux pour lesquels l'un des groupes X et Z désigne NR_4 ou CR_5 et l'autre désigne N-, NR_4 , O, S, Se et de préférence O.

35 Parmi les hétérocycles H préférentiels de formule (II), on

peut citer les noyaux oxazoliques, pyrroliques, thiazoliques éventuellement substitués, ou bien les furanes condensés par un cycle tels que le benzofurane, le cyclo-heptanofurane ou le cyclo-hexanofurane.

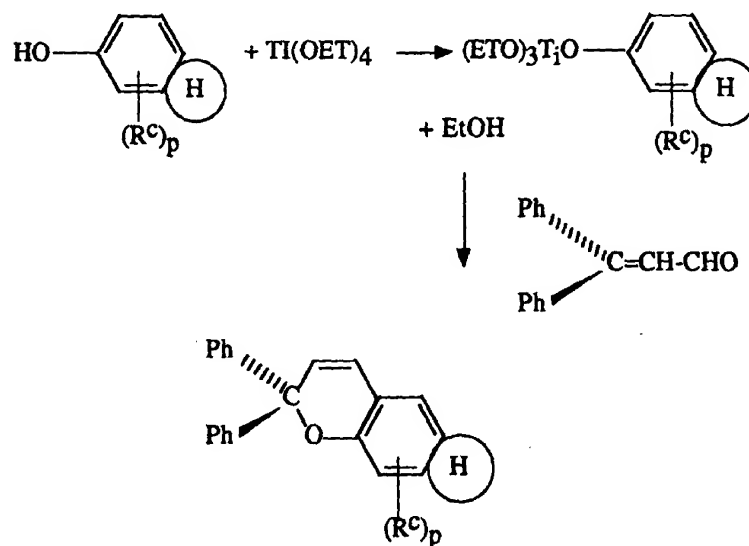
5 A titre d'exemples de composés de formule (I), utilisés selon la présente invention, on peut citer :

- le 7,7-diphényl-[7H]-benzofurano[2,3-g]chromène
- le 2,3-tétraméthylène-6,6-diphényl-[6H]-furano[2,3-g]chromène
- le 2,3-pentaméthylène-6,6-diphényl-[6H]-furano[2,3-g]chromène
- 10 - le 2,9-diméthyl-7,7-diphényl-[7H]-chroméno[6,7-d]oxazole

Les composés conformes à l'invention peuvent être préparés selon le schéma réactionnel A suivant :

SCHEMA REACTIONNEL A

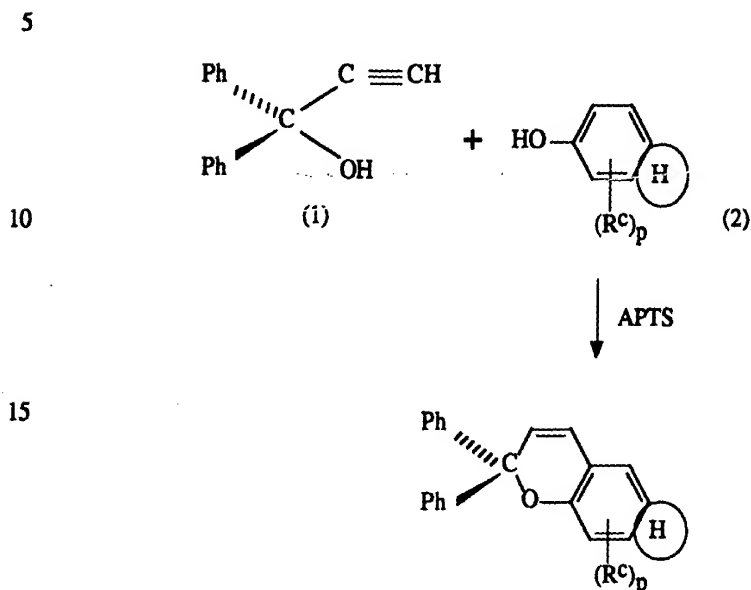
15



Dans ces formules, R^c p, H ont les mêmes significations indiquées ci-dessus. Les groupements phényle (Ph) peuvent être substitués par un groupement R^a ou R^b tel que défini ci-dessus.

Les composés conformes à l'invention peuvent également être obtenus selon le schéma réactionnel B suivant :

SCHEMA REACTIONNEL B



Selon ce schéma réactionnel, on fait réagir un 1,1-diphényl 2-propyn-1-ol de formule (1) dans laquelle les groupes phényle (Ph) peuvent être substitués par les radicaux R^a , R^b ayant les significations indiquées ci-dessus sur un phénol de formule (2) dans laquelle R^c , p et H ont les mêmes significations indiquées ci-dessus, en présence de l'acide p-toluènesulfonique (APTS).

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques photochromiques.

Les composés conformes à l'invention peuvent être introduits dans une composition destinée à être appliquée sur ou être introduite dans un matériau polymère organique transparent pour obtenir un article transparent photochromique. Ils peuvent également être

introduits dans des compositions solides telles que films plastiques, plaques et lentilles pour réaliser des matériaux utilisables notamment comme lentilles ophtalmiques, lunettes de soleil, viseurs, optiques de caméra et filtres.

5 Les compositions liquides qui constituent un objet de l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent sous forme dissoute ou dispersée les composés conformes à l'invention dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

10 Des solvants plus particulièrement utilisables sont des solvants organiques choisis parmi le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, le
15 diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le méthylcellosolve, la morpholine, et l'éthylèneglycol.

Lorsque les composés conformes à l'invention sont dispersés, le milieu peut également contenir de l'eau.

20 Selon une autre forme de réalisation, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits et de préférence dissous dans des solutions incolores ou transparentes préparées à partir de polymères, de copolymères ou de mélanges de polymères transparents dans un solvant organique approprié.

25 Les exemples de telles solutions sont entre autres des solutions de nitrocellulose dans l'acétonitrile, de polyvinylacétate dans l'acétone, de chlorure de polyvinyle dans la méthyléthylcétone, de polyméthyl- méthacrylate dans l'acétone, d'acétate de cellulose dans le diméthyl- formamide, de polyvinylpyrrolidone dans de l'acétonitrile, de polystyrène dans le benzène, d'éthylcellulose dans du chlorure de
30 méthylène.

Ces compositions peuvent être appliquées sur des supports transparents tels qu'en téréphtalate de polyéthylèneglycol, de papier borylé, de triacétate de cellulose et séchées pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'une radiation
35 ultraviolette, et qui retourne à l'état non coloré et transparent en

l'absence de la source de radiation.

Les composés photochromiques de la présente invention ou les compositions les contenant définies ci-dessus peuvent être appliqués ou incorporés dans un matériau organique polymérisé transparent solide approprié pour des éléments ophtalmiques tels que des lentilles ophtalmiques ou des matériaux utiles pour être utilisés dans des lunettes de soleil, des viseurs, des optiques de caméras et des filtres.

A titre de matériaux solides transparents qui peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques conformes à l'invention, on peut citer les polymères de polyol(allylcarbonate), des polyacrylates, des poly(alkylacrylate) tels que des polyméthylméthacrylates, l'acétate de cellulose, le triacétate de cellulose, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de cellulose, le poly(vinylacétate), le poly(vinylalcool), les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyéthylènetéréphtalates, les polystyrènes, les (polystyrène-méthyl- méthacrylate), les copolymères de styrène et d'acrylonitrile, les polyvinylbutyrates.

Les copolymères transparents ou des mélanges de polymères transparents sont également appropriés pour réaliser de tels matériaux.

On peut citer à ce sujet les matériaux préparés à partir de polycarbonates tels que le poly(4,4'-dioxydiphénol-2,2 propane), le polyméthylméthacrylate, les polyol(allylcarbonate) tels qu'en particulier le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et ses copolymères tels que par exemple avec l'acétate de vinyle. On peut citer en particulier les copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et d'acétate de vinyle (80-90/10-20) et encore le copolymère de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) avec l'acétate de vinyle, l'acétate de cellulose et le propionate de cellulose, le butyrate de cellulose (80-85/15-20).

Les polyols(allylcarbonate) sont préparés en utilisant des allyl carbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés tels que les glycols aliphatiques de bis-allylcarbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate). Parmi les polyols (allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les matériaux

transparents solides utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'éthylèneglycol bis(2-chloro- allylcarbonate), le triéthylèneglycol
5 bis(allylcarbonate), le 1,3-propanediol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallyl- carbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromoallylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le pentaméthylène glycol bis(allylcarbonate),
10 l'isopropylène bisphénol bis (allyl carbonate). Le produit le plus important est constitué par le diéthylène glycol bis(allylcarbonate) encore connu sous la dénomination CR39.

La quantité de composés photochromiques à utiliser conformément à l'invention, soit dans la composition, soit au moment
15 de son introduction dans le support solide, n'est pas critique et dépend généralement de l'intensité de la couleur que la composition peut conférer au matériau après exposition aux radiations. D'une manière générale, plus on ajoute de composés photochromiques, plus la coloration sous irradiation sera importante.

Conformément à l'invention, on utilise une quantité
20 suffisante pour conférer au matériau traité la propriété de changer de couleur au moment de l'exposition à la radiation. Cette quantité de composés photochromiques est généralement comprise entre 0,01 et 20% en poids et de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport
25 au poids total du matériau optique ou de la composition.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent également être introduits dans un support temporaire (tel qu'un vernis formant un revêtement sur un substrat) de transfert et être transférés ensuite thermiquement dans le substrat comme décrit en
30 particulier dans le brevet US-4.286.957 ou US-4.880.667.

Ces composés peuvent être utilisés avec d'autres composés photochromiques, tels que des composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes telles que bleu, verte, connus dans l'état de la technique. C'est ainsi qu'on peut utiliser des spiro(indoline-oxazines) bien connus dans l'état de la technique.
35

Une fois appliqués sur des matériaux ophtalmiques ou introduits dans de tels matériaux, on constate après exposition aux irradiations UV, l'apparition d'une coloration et le retour à la couleur ou à la transparence originelle lorsqu'on interrompt l'exposition aux radiations UV.

5

Les composés conformes à l'invention présentent l'intérêt de permettre ce changement de coloration un grand nombre de fois et ceci à des températures très variables comprises entre 0 et 40°C.

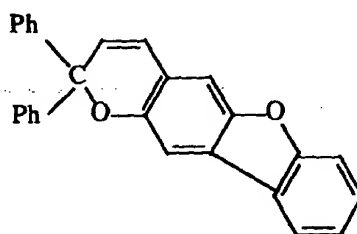
10

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES**EXEMPLE 1****Synthèse du composé 7,7-diphényl-[7H]-benzofurano[2,3-g]chromène**

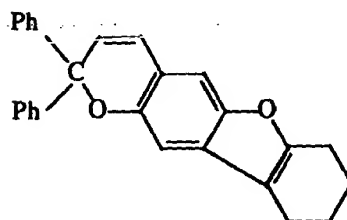
5

10



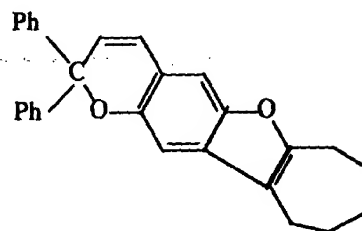
2,08 g de 1,1-diphényl-2-propyn-1-ol (10 mmoles) et 2,21 g de 2-hydroxydibenzofurane (12 mmoles) sont dissous à reflux dans 20 ml de toluène anhydre, sous atmosphère inerte. On additionne ensuite 0,025 g d'APTS. Le mélange réactionnel est laissé à reflux, sous atmosphère inerte, pendant 2 heures. Revenu à température ambiante, le mélange est versé sur une solution aqueuse de soude à 10%. On réalise une extraction en continu au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est chassé sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie-flash (Pentane 100%) puis recristallisé dans un mélange benzène/hexane.

Rendement	26%
Masse molaire	374,44 g
Point de fusion	158°C

EXEMPLE 2**Synthèse du 2,3-tétraméthylène-6,6-diphényl-[6H]-furano [2,3-g] chromène**

1,04 g de 1,1-diphényl-2-propyn-1-ol (5 mmoles) et 1,08 g de 2,3-tétraméthylène-5-hydroxybenzofurane (5,75 mmoles) sont dissous à reflux dans 10 ml de toluène anhydre, sous atmosphère inerte. On additionne ensuite 0,010 g d'APTS. Le mélange réactionnel est laissé à reflux, sous atmosphère inerte, pendant 3 heures. Revenu à température ambiante, le mélange est versé sur une solution aqueuse de soude à 10%. On extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est chassé sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie-flash (pentane 100%). Le solvant est évaporé sous vide. On lave l'huile obtenue au pentane. Le résidu est alors recristallisé dans un mélange benzène/hexane.

Rendement	10%
Masse molaire	378,47 g
Point de fusion	193°C

EXEMPLE 3**Synthèse du 2,3-pentaméthylène-6,6-diphényl[6H]-furano[2,3-g]chromène**

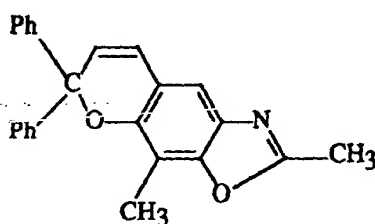
0,83 g de 1,1-diphényl-2-propyn-1-ol (4 mmoles) et 0,87 g de 2,3-pentaméthylène-5-hydroxybenzofurane (4,3 mmoles) sont dissous à reflux dans 8 ml de toluène anhydre, sous atmosphère inerte. On additionne ensuite 0,010 g d'APTS. Le mélange réactionnel est laissé à reflux, sous atmosphère inerte, pendant 2 heures 30. Revenu à température ambiante, le mélange est versé sur une solution aqueuse de soude à 10%, puis lavé à l'eau. On extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est chassé sous pression réduite. Le composé est purifié par chromatographie-flash (pentane 100%). Le solvant est évaporé sous vide. On lave l'huile obtenue à l'hexane. Le produit est alors recristallisé dans un mélange cyclohexane/benzène

Rendement	12%
Masse molaire	392,50 g
Point de fusion	166°C

EXEMPLE 4**Synthèse du 2,9-diméthyl-7,7-diphényl-[7H]-chroméno-[6,7-d]oxazole**

5

10



15 1,63 g de 2,7-diméthyl-6-hydroxybenzoxazole (10 mmoles) sont
dissous dans 15 ml de toluène anhydre, sous atmosphère inerte. Une
solution de 2,28 g de tétraéthoxy-orthotitanate (10 mmoles) dans 5 ml
de toluène anhydre, est additionnée goutte à goutte en restant sous
20 atmosphère inerte. On porte à reflux pendant 20 minutes. On distille
afin d'évaporer l'éthanol formé, et ce jusqu'à réception d'1/3 du
volume du mélange en toluène-éthanol. On laisse le mélange revenir à
température ambiante. 2,08 g de β -phénylcinnamaldéhyde
(10 mmoles), dissous dans un minimum de toluène anhydre, sont
additionnés. On porte ensuite à reflux, sous atmosphère inerte, pendant
25 3 heures. Le mélange réactionnel revenu à température ambiante est
versé sur une solution aqueuse de soude 2M. On réalise une extraction
en continu au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur
sulfate de magnésium. Le composé est purifié par chromatographie sur
colonne (chloroforme 100%). Le solvant est chassé sous pression
30 réduite. Le composé est recristallisé dans de l'hexane.

Rendement	17%
Masse molaire	353,42 g
Point de fusion	118°C

35

**ETUDE DES VALEURS SPECTROCINETIQUES
DES COMPOSES DES EXEMPLES 1 à 4**

5 On irradie par le rayonnement UV des solutions toluéniques contenant chacune l'un des composés des exemples 1 à 4, à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

 On mesure, d'une part, les colorabilités A_i de chaque solution après irradiation, correspondant aux maxima d'absorption λ_i observés dans le spectre d'absorption de chaque composé.

10 On mesure également les différents maxima ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) d'absorption apparaissant dans chaque spectre d'absorption (exprimés en nm).

 Les mesures sont effectuées à 25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$ contrôlées par un thermostat extérieur du type Hubert-ministat) dans une cuve en quartz cylindrique de section 10 mm et de longueur optique 10 cm.

15 On effectue une photolyse des échantillons par des tubes à décharge alimentés par une batterie de capacités :

 - énergie des éclairs : de l'ordre de 60 J

 - durée des éclairs : 50 μs .

20 A représente la densité optique maximum au temps t, de la solution, après éclair, ayant une concentration de composé photochromique dans le toluène de $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

 On mesure enfin les constantes cinétiques k_A de décoloration thermique (exprimées en S^{-1}) et l'amplitude de décoloration thermique, correspondante (exprimée en pourcentage). On part de la coloration maximale obtenue après irradiation (A_1).

25 Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

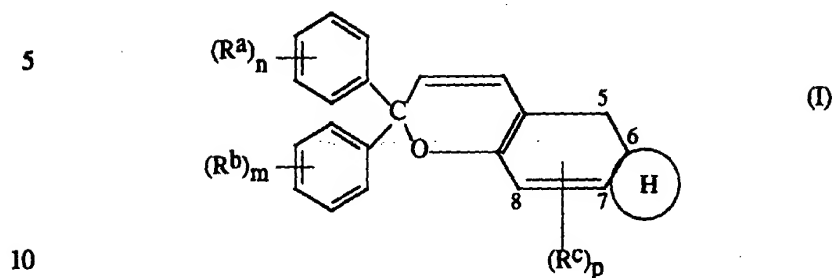
30

TABLEAU

Exemples de composé	λ_1 (nm)	A1 Colorabilité	λ_2 (nm)	A2 Colorabilité	λ_3 (nm)	A3 Colorabilité	Constantes cinétiques de décoloration (amplitude de décoloration)	
							$k_{\Delta 1}$	$k_{\Delta 2}$
1	427	1,35	452	1,12	549	1,44	0,54 (80%)	0,042 (20%)
2	429	1,29	449	1,02	544	0,42	0,9 (40%)	0,02 (60%)
3	430	1,26	451	1,01	548	0,44	0,95 (40%)	0,02 (60%)
4	398	0,46	419	0,44	550	0,27	0,9 (40%)	0,03 (60%)

REVENDICATIONS

1. Composé photochromique répondant à la formule générale :



dans laquelle R^a , R^b et R^c désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, un groupement OR, SR, COR ou COOR, dans lesquels R désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle, un groupement amino de formule NR_1R_2 dans lequel R_1 et R_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R_1 et R_2 pouvant former avec l'atome d'azote, un hétérocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir en plus un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre, un atome d'halogène, un groupement mono ou polyhaloalkyle; un groupement NO_2 , CN ou SCN; n et m désignent des nombres entiers de 1 à 5 suivant le nombre de substitutions sur le noyau et p peut être égal à 1 ou 2 suivant le nombre de substitutions sur le noyau; les groupements R^a , R^b , R^c peuvent avoir des significations différentes lorsque m, n et p sont supérieurs à 1 et suivant la position sur les noyaux; H est un hétérocycle aromatique à 5 chaînons comportant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, le sélénium ou l'azote, pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle,

15

20

25

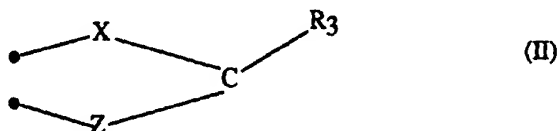
30

alcoxy, amino, aryle, aralkyle ou condensé avec un autre cycle de 5 à 10 chaînons.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que dans la formule (I), le radical alkyle est en C_1-C_6 , le radical cycloalkyle est en C_3-C_7 ; le groupe aryle est phényle; halogène est le chlore, brome ou fluor; le groupe polyhaloalkyle est CF_3 ; le groupe aralkyle est benzyle.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'hétérocycle H est choisi parmi ceux de formule :

10



15

dans laquelle :

X et Z, indépendamment l'un de l'autre, désignent NR_4 , O, S, Se ou bien un atome d'azote ou un groupe CR_5 qui est relié à l'atome adjacent par une double liaison de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle condensé sur le noyau benzopyrane de la formule (I);

R_4 et R_5 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_6 , un phényle;

R_3 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_6 , un phényle ou forme avec l'un des groupements R_4 et R_5 un cycle C, aromatique ou non, ayant de 5 à 10 chaînons, de préférence de 6 à 7 chaînons pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R^a tels que définis ci-dessus;

les deux groupes X et Z ne désignant pas simultanément CR_5 et l'atome de carbone de CR_3 étant lié à l'atome adjacent par une double liaison de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle H condensé sur le noyau benzopyrane.

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que C est le benzène, le cycloheptane ou le cyclohexane; l'un des

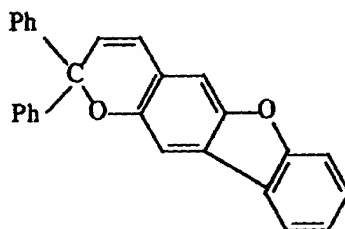
35

groupes X et Z désigne NR_4 ou CR_5 et l'autre désigne NR_4 , N-, O, S ou Se.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'hétérocycle H est choisi parmi les noyaux pyrroliques, thiazoliques, oxazoliques éventuellement substitués, le benzofurane, le cycloheptanofurane ou le cyclohexanofurane.

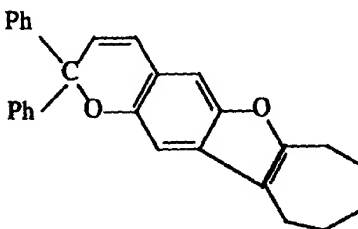
6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi ceux de formule :

10



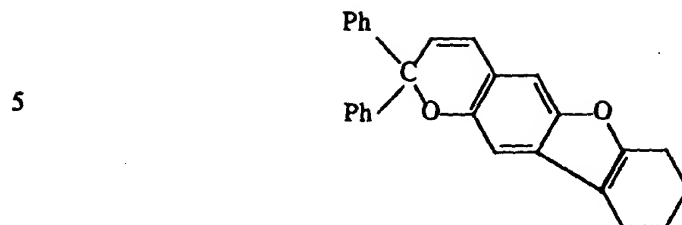
15

20

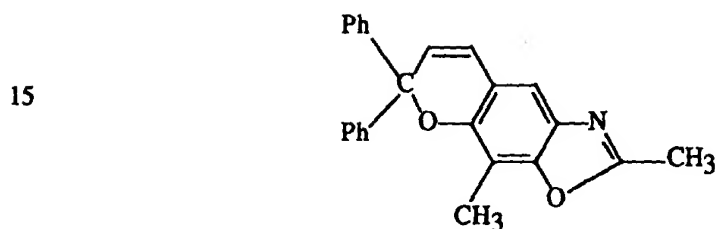


25

30



10



20

7. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme composé photochromique dans l'optique ophtalmique.

25

8. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une

30

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la composition est sous forme liquide contenant sous forme dissoute ou dispersée, les composés photochromiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans un milieu à base de solvants

35

appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

5 10. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution incolore ou transparente à base de polymères, de copolymères ou de mélange de polymères transparents dans un solvant organique approprié, contenant au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans des quantités suffisantes pour permettre au
10 matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

11. Matériau solide transparent approprié pour réaliser des lentilles ophtalmiques, caractérisé par le fait qu'il comporte sur la surface et/ou à l'intérieur au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans des
15 quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

12. Matériau solide transparent selon la revendication 11, caractérisé par le fait qu'il contient 0,01 à 20% en poids de composés photochromiques.

20 13. Composition ou matériau solide transparent, selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisée par le fait que le composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 est utilisé conjointement avec d'autres composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes.

25 14. Vernis de transfert, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15. Lentille ophtalmique, caractérisée par le fait qu'elle est réalisée à parti d'un matériau solide transparent tel que défini dans la
30 revendication 11 ou 12.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2718447

N° d'enregistrement
national

FA 498257
FR 9404029

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP-A-0 562 915 (ESSILOR INTERNATIONAL) * revendications 1,11,13 * ----	1,8,11
D,Y	US-A-3 567 605 (R. S. BECKER) * colonne 4, ligne 35 - ligne 45; revendication 1 * ----	1,8,11
D,A	EP-A-0 401 958 (TOKUYAMA SODA KABUSHIKI) * revendications 1,12,14 * -----	1,8,11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07D G03C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
16 Décembre 1994		Voyiazoglou, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'accontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

